

CATHODE ACTIVE MATERIAL OF LITHIUM SECONDARY BATTERY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

Publication number: KR20020065191

Publication date: 2002-08-13

Inventor: BAE JUN SEONG (KR); KWON YONG HUN (KR); LEE
GI YEONG (KR); PARK HONG GYU (KR); PARK
SEONG YONG (KR)

Applicant: LG CHEMICAL LTD (KR)

Classification:

- International: H01M4/50; H01M4/50; (IPC1-7): H01M4/50

- European:

Application number: KR20010005593 20010206

Priority number(s): KR20010005593 20010206

Report a data error here

Abstract of KR20020065191

PURPOSE: Provided are a cathode active material of a lithium secondary battery, which can improve the capacity and the lifetime property of the lithium secondary battery, and a process for producing the same. **CONSTITUTION:** The cathode active material of the lithium secondary battery contains a lithium manganese spinel oxide(formula 1: $\text{Li}(1-x)\text{Mn}(2-x-y)\text{MyO}(4+d)$) and a lithium metal composite oxide (formula 2: $\text{Li}(1-z)\text{Mn}(2-z-w)\text{ZrZMe}_w\text{O}_4$) coated on the lithium manganese spinel oxide(formula 1). And the cathode active material is produced by a process comprising the steps of: preparing the lithium manganese spinel oxide(formula 1) as a central particle; preparing the mixture of the material of the coating layer(formula 2); coating the central particles with the mixture of the material of the coating layer(formula 2); calcining the coated central particles. In the formula, M is at least one selected from the group consisting of Ti, Cr, Co, Zr, V, Ni, Ga, and Gd, x is a real number of 0-0.12, y is a real number of 0-0.5, d is a real number of 0-0.05, Me is at least one selected from the group consisting of Ni, Co, V, Ti, Zr, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, and Gd, z is a real number of more than 0 and less than 0.1, and w is a real number of 0-0.7.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 大韓民国特許庁 (KR)
(12) 公開特許公報 (A)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 4/50

(11) 公開番号 特2002-0065191
(43) 公開日 2002年8月13日

(21) 出願番号 10-2001-0005593
(22) 出願日 2001年2月6日

(71) 出願人 株式会社エルジー化学
(72) 発明者 パック・ホンギョ、パック・ソンヨン、クォン・ヨンフン、
ベ・ジュンソン、イ・ギヨン
(74) 代理人 ソン・ピョンウック
審査請求：有

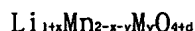
(54) リチウム二次電池の正極活物質及びその製造方法

要約

本発明は、リチウム二次電池の正極活物質及びその製造方法に関するもので、特にリチウム二次電池の容量及び寿命特性を向上させることができる正極活物質及びその製造方法に関するものである。

本発明はこのためにリチウム二次電池の正極活物質において、a) 下記の化学式1で表されるリチウムマンガンスピネル酸化物；及びb) 前記a) のリチウムマンガンスピネル酸化物に被覆された下記の化学式2で表されるリチウム金属複合酸化物を含む正極活物質を提供する。

[化学式1]



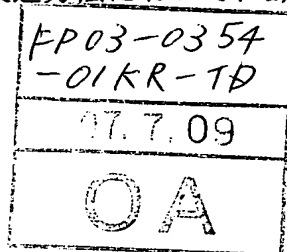
前記の化学式1において、MはTi、Cr、Co、Zr、V、Ni、Ga及びGdからなる群より1種以上選択され、xは0～0.12の実数であり、yは0～0.5の実数であり、dは0～0.05の実数であり、

[化学式2]



前記の化学式2において、MeはNi、Co、V、Ti、Zr、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga及びGdからなる群より1種以上選択され、zは0より大きく0.1以下の実数であり、wは0～0.7の実数である。

また、本発明はリチウム二次電池の正極活物質の製造方法において、a) 前記の化学式



1で表されるリチウムマンガンスピネル酸化物である中心粒子を製造するステップ；
b)前記の化学式2で表される被覆層原料の混合物を製造するステップ；c)前記のb)ステップの被覆層原料の混合物を前記のa)ステップの中心粒子に被覆するステップ；及びd)前記c)ステップの被覆された中心粒子を焼成するステップを含む方法を提供する。

本発明は、リチウムマンガンスピネル酸化物の表面にリチウム金属複合酸化物を被覆し、非可逆性リチウムを形成することによって、リチウム二次電池の最初の充電過程において負極の炭素表面に形成される固体電解質膜(SEI film)の形成時に消耗する可逆性リチウムの消耗を減少させて電池の容量及び寿命特性を向上させることができる正極活物質及びその製造方法を提供する効果を有する。

代表図

図3

明細書

[図面の簡単な説明]

図1は、実施例1において製造された正極活物質を用いたリチウム二次電池の充電及び放電曲線を示すグラフである。

図2は、実施例1～3及び比較例1, 2で製造された正極活物質を用いたリチウム二次電池の常温(25℃)での寿命特性を示すグラフである。

図3は、実施例1～3及び比較例1, 2で製造された正極活物質を用いたリチウム二次電池の高温(55℃)での寿命特性を示すグラフである。

発明の詳細な説明

}

省略

}

前記のc)ステップは、前記b)ステップで製造された被覆層原料を前記のa)ステップのリチウムマンガンスピネル複合酸化物成分の中心粒子に被覆するステップで、二つの方法で実施できる。一つの方法は、b)ステップのリチウム金属複合酸化物成分の被覆層原料の化合物の水溶液又は有機溶液の懸濁液(sol)に中心粒子である前記のa)ステップのリチウムマンガンスピネル複合酸化物粉末を添加してスラリーを作り、攪拌機を用いてこのスラリーを十分混合した後、熱を加えて溶媒を蒸発させる。この溶媒が蒸発しながら中心粒子の表面に被覆層が形成される。

もう一つの方法は、より簡単な被覆方法で、a)ステップの中心粒子を空気中に流動化

した後、前記のb)ステップの被覆層の原料を中心粒子であるリチウムマンガンスピネル複合酸化物に噴霧し、溶媒を乾燥することによって実施される。

}

省略

}

[実施例]

実施例1

(中心粒子の製造)

}

省略

}

(被覆層原料の製造)

}

省略

}

(被覆)

前記のステップで用意したリチウム-金属化合物の混合溶媒にリチウムマンガンスピネル酸化物を添加して混合溶液を製造し、この混合溶液を30分間攪拌した後、加熱しながら溶媒を除去して被覆した。

(焼成)

}

省略

}

(テストセルの製作)

}

省略

}

(57)請求の範囲

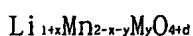
請求項 1

リチウム二次電池の正極活物質において、

a) 下記の化学式1で表されるリチウムマンガンスピネル酸化物；及び

b) 前記のa)のリチウムマンガンスピネル酸化物に被覆された下記の化学式2で表されるリチウム金属複合酸化物を含むを正極活物質：

[化学式1]



前記の化学式1において、

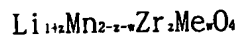
MはTi、Cr、Co、Zr、V、Ni、Ga及びGdからなる群より1種以上選択され、

xは0～0.12の実数であり、

yは0～0.5の実数であり、

dは0～0.05の実数であり、

[化学式2]



前記の化学式2において、

MeはNi、Co、V、Ti、Zr、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga及びGdからなる群より1種以上選択され、

zは0より大きく0.1以下の実数であり、

wは0～0.7の実数である。

請求項 2

前記のb)のリチウム金属複合酸化物が前記のa)のリチウムマンガンスピネル酸化物の0.1～50モル%である請求項1記載の正極活物質。

請求項 3

リチウム二次電池の正極活物質の製造方法において、

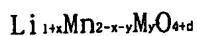
a) 下記の化学式1で表されるリチウムマンガンスピネル酸化物である中心粒子を製造するステップ；

b) 下記の化学式2で表される被覆層原料の混合物を製造するステップ；

c) 前記のb)ステップの被覆層原料の混合物を前記のa)ステップの中心粒子に被覆するステップ；及び

d) 前記のc)ステップの被覆された中心粒子を焼成するステップを含む方法；

[化学式1]



前記の化学式1において、

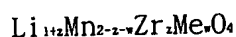
MはTi、Cr、Co、Zr、V、Ni、Ga及びGdからなる群より1種以上選択され、

xは0～0.12の実数であり、

yは0～0.5の実数であり、

dは0～0.05の実数であり、

[化学式2]



前記の化学式2において、

MeはNi、Co、V、Ti、Zr、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga及びGdからなる群より1種以上選択され、

zは0より大きく0.1以下の実数であり、
wは0～0.7の実数である。

請求項 4

前記のa)ステップの中心粒子は

- i) リチウム化合物；及び
- ii) マンガン化合物

を含む混合物を空気または酸素2重量%以上を含む混合ガス雰囲気下で1～50時間300～900℃の温度で熱処理して製造される請求項3記載の方法。

請求項 5～8 (省略)

請求項 9

前記のb)ステップの被覆層の原料が

- i) リチウム化合物；
- ii) マンガン化合物；及び
- iii) ジルコニウム化合物

を含む混合物を水または有機溶媒で溶解した後、攪拌して製造される請求項3記載の方法。

請求項 10

前記のb)ステップの被覆層の原料が

前記の第9項記載の混合物に

- iv) Ni、Co、V、Ti、Zr、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga及びGdからなる群より1種以上選択される金属Meを含む金属化合物

をさらに含む混合物を水または有機溶媒で溶解した後、攪拌して製造される請求項3記載の方法。

請求項 11～14 (省略)

請求項 15

前記のb)ステップの被覆層が前記のa)ステップの中心粒子の0.1～50モル%である請求項3記載の方法。

請求項 16

前記のc)ステップの被覆が前記のa)ステップの中心粒子及び前記のb)ステップの被覆層の原料を含むスラリを製造した後、前記の混合物のスラリを攪拌しながら加熱し乾燥させて実施される請求項3記載の方法。

請求項 17

前記のc)ステップの被覆が前記のa)ステップの中心粒子を空気中に流動化した後、前記b)ステップの被覆層の原料を中心粒子に噴霧し乾燥させて実施される請求項3記載の方法。

請求項 18～21 (省略)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 4/50

(11) 공개번호 특2002-0065191
(43) 공개일자 2002년 08월 13일

(21) 출원번호	10-2001-0005593
(22) 출원일자	2001년 02월 06일
(71) 출원인	주식회사 엘지화학
(72) 발명자	서울특별시 영등포구 여의도동 20 박흥규 대전광역시 유성구 도룡동 381-42번지 LG사택 5동 103호 박성용 대전광역시 유성구 송강동 8-2번지 청솔아파트 514동 403호 권용훈 경기도 용인시 수지읍 풍덕천리 694번지 건영아파트 101동 101호 배준성 대전광역시 유성구 도룡동 381-42번지 LG사택 6동 402호 이기영 대전광역시 유성구 도룡동 381-42번지 LG사택 8동 510호
(74) 대리인	송병옥

심사청구 : 있음

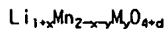
(54) 리튬 2 차 전지의 양극 활물질 및 그 제조 방법

요약

본 발명은 리튬 2 차 전지의 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 리튬 2 차 전지의 용량, 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

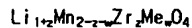
본 발명은 이를 위하여 리튬 2 차 전지의 양극 활물질에 있어서, a) 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간 스피넬 산화물; 및 b) 상기 a)의 리튬 망간 스피넬 산화물에 피복된 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 양극 활물질을 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Ti, Cr, Co, Zr, V, Ni, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되고, x는 0 내지 0.12의 실수(實數)이고, y는 0 내지 0.5의 실수이고, d는 0 내지 0.05의 실수이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, Me는 Ni, Co, V, Ti, Zr, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되고, z는 0 보다 크고 0.1 이하인 실수이며, w는 0 내지 0.7의 실수이다.

또한 본 발명은 리튬 2 차 전지의 양극 활물질의 제조 방법에 있어서, a) 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간 스피넬 산화물의 중심입자를 제조하는 단계; b) 상기 화학식 2로 표시되는 피복층 원료의 혼합물을 제조하는 단계; c) 상기 b) 단계의 피복층 원료의 혼합물을 상기 a) 단계의 중심입자에 피복하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계의 피복된 중심입자를 소성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

본 발명은 리튬 망간 스피넬 산화물의 표면에 리튬 금속 복합 산화물을 피복시켜 비가역성 리튬을 형성시킴으로써 리튬이온 2차 전지의 첫 번째 충전과정에서 부극의 탄소표면에 형성되는 고체 전해질막(SEI film)의 형성시 소모되는 가역성 리튬의 소모를 감소시켜 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질 및 그 제조방법을 제공하는 효과를 갖는다.

대표도

도3

색인어

리튬 2 차 전지, 활물질, 양극, 지르코늄, 외복

명세서

도면의 간단한 설명

도 1는 실시예 1에서 제조된 양극 활물질을 사용한 리튬 이온 2 차 전지의 충전 및 방전곡선을 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1, 2에서 제조된 양극 활물질을 사용한 리튬 이온 2 차 전지의 상온 (25 °C)에서의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 3는 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1, 2에서 제조된 양극 활물질을 사용한 리튬 이온 2 차 전지의 고온 (55 °C)에서의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 리튬 2 차 전지의 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 리튬 2 차 전지의 용량, 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[종래기술]

리튬 이온 2 차 전지는 정보전자 산업에서 반도체, 및 디스플레이 장치와 함께 3 대 첨단 부품의 하나로 각광받고 있다. 최근에는 휴대폰, PDA(personal digital assistants) 등 통신기기가 휴대화됨에 따라 그 부피와 무게가 소형화, 경량화되고 있는데 이 경우 전지의 소형화, 경량화 역시 필수적이다.

그러나 전지가 소형화 될수록 충·방전할 수 있는 용량도 작아지기 때문에 휴대가 가능한 소형이면서도 장기간 외부 전원의 공급이 필요없는, 용량이 향상된 리튬 2 차 전지의 개발이 요구된다.

전지의 용량을 향상시키기 위해서는 전지의 설계를 최적화하여야 한다. 리튬 이온 2 차 전지는 리튬을 흡장 방출할 수 있는 재료를 양극과 음극의 활물질로 사용하고 리튬 이온이 양극과 음극을 혼들의자처럼 왕복하면서 에너지를 전달하는 역할을 하기 때문에 혼들의자 전지(rocking chair battery)라고도 하는데, 첫 번째 충전 과정시 전지의 음극에서 음극 활물질인 탄소 입자의 표면과 전해액이 반응하여 고체전해질막(SEI film)을 형성한다. 형성된 고체전해질막은 탄소 입자의 표면에서 더 이상의 전해액의 분해를 억제하여 전지를 안정화시키는 역할을 하는데, 이때 일정량의 리튬을 소모하기 때문에 가역성 리튬의 양이 줄어들어 전지의 용량을 감소시키게 된다.

따라서 전지의 용량을 증가시키기 위해서는 전극의 활물질의 단위 무게당 용량을 증가시키는 것도 중요하지만 고체 전해질막을 형성하는데 소모되는 리튬의 양을 최소화하는 것도 중요하다.

한편, 상기의 리튬 이온 2 차 전지의 대표적인 양극 활물질은 리튬 금속 복합 산화물로 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등이, 음극 활물질은 흑연(graphite)화된 탄소가 주로 사용된다. 양극 활물질로 사용될 수 있는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물은 4 V 전위의 리튬 이온 2 차 전지의 다른 양극 활물질에 비해 전지의 안전성, 및 가격 측면에서 장점을 지니고 있기 때문에 최근 많이 연구되고 있지만, 상용되는 리튬 망간 스피넬 산화물의 단위 무게당 용량이 120 내지 125 mAh/g 정도로 다른 양극 활물질에 비해 작기 때문에 단위 무게당 높은 용량을 요구하는 소형전지에 응용하기에는 제한이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여, 리튬 망간 스피넬 산화물에 리튬 금속 복합 산화물의 피복층을 형성시킨 양극 활물질을 사용함으로써 전지의 용량을 향상시킬 수 있는 양극 활물질 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

[과제를 해결하기 위한 수단]

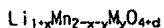
본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 리튬 2 차 전지의 양극 활물질에 있어서,

- 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간 스피넬 산화물; 및
- 상기 a)의 리튬 망간 스피넬 산화물에 피복된 하기 화학식 2로 표시되는

리튬 금속 복합 산화물

을 포함하는 양극 활물질을 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

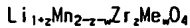
M은 Ti, Cr, Co, Zr, V, Ni, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되고,

x는 0 내지 0.12의 실수(實數)이고,

y는 0 내지 0.5의 실수이고,

d는 0 내지 0.05의 실수이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Me는 Ni, Co, V, Ti, Zr, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되고,

z는 0 보다 크고 0.1 이하인 실수이며,

w는 0 내지 0.7의 실수이다.

또한 본 발명은 리튬 2 차 전지의 양극 활물질의 제조 방법에 있어서,

a) 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간 스피넬 산화물인 중심입자를 제조

하는 단계;

b) 상기 화학식 2로 표시되는 피복층 원료의 혼합물을 제조하는 단계;

c) 상기 b) 단계의 피복층 원료의 혼합물을 상기 a) 단계의 중심입자에 피복

하는 단계; 및

d) 상기 c) 단계의 피복된 중심입자를 소성하는 단계

를 포함하는 방법을 제공한다.

또한 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 2 차 전지를 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.

[작 용]

본 발명의 양극 활물질은 a) 중심입자인 리튬 망간 스피넬 산화물과 b) 피복층인 리튬 금속 복합 화합물을 포함한다.

상기 a) 리튬 망간 스피넬 산화물은 상기 화학식 1로 표시되는데, 이는 리튬 이온을 흡장방출할 수 있으며 스피넬 구조를 가지므로 리튬 2 차 전지의 다른 양극 활물질에 비해 안전성이 우수하고 가격이 저렴한 장점이 있다.

상기 b) 리튬 금속 복합 화합물은 상기 화학식 2로 표시되고 a) 리튬 망간 스피넬 산화물인 중심입자의 표면에 피복되어 피복층을 이루는데, 이 피복층은 리튬 2 차 전지의 첫 번째 충전 과정에서 음극으로 이동한 리튬이 방전시 다시 양극으로 돌아오지 않는 비가역성 리튬을 형성시키는데 기여하고, 상기의 비가역성 리튬은 리튬 2차 전지의 첫 번째 충전과정에서 음극 활물질의 표면에 형성되는 고체전해질막의 형성에 소모되게 하여 가역성 리튬의 소모를 감소시킴으로써 전지의 용량을 향상시키는 역할을 한다.

상기의 피복층은 리튬 금속 복합 산화물로서, Zr 원소를 필수적으로 함유하는데 Zr은 비가역 용량을 증가시키는 역할을 한다. 즉 리튬 망간 스피넬 산화물의 첫번째 싸이클의 단위 무게당 비가역 용량의 증가는 리튬 망간 스피넬 산화물의 표면 처리를 통하여 이루어진다.

또한 상기의 피복층의 리튬 금속 복합 산화물은 화학적으로 안정하여 전해액과 중심입자인 리튬 망간 스피넬 산화물과의 반응을 차단하고 스피넬로부터 Mn의 용출을 억제하여 수명 특성을 향상시켜 준다.

본 발명은 a) 중심입자를 제조하는 단계, b) 피복층 원료의 혼합물을 제조하는 단계, c) 피복층 원료의 혼합물을 중심입자에 피복하는 단계, 및 d) 피복된 중심입자를 소성하는 단계를 포함하는 리튬 2 차 전지의 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

상기 a) 단계의 중심입자는 i) 리튬 화합물, 및 ii) 망간 화합물을 포함하는 혼합물을 공기, 또는 산소 2 중량% 이상을 포함하는 혼합 가스 분위기 하에서 1 내지 50 시간 동안 300 내지 900 °C의 온도로 열처리하여 제조된다. 상기 i) 리튬 화합물은 LiOH, LiOH·H₂O, LiCH₃COO, LiCHO₂, LiCHO₂·H₂O, 및 LiNO₃로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되며, 상기 ii) 망간 화합물은 망간의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 염화물, 및 산화물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택된다.

중심입자는 상기 화학식 1에 나타난 바와 같이 금속 M을 선택적으로 포함할 수 있는데 금속 M은 iii) 금속 M을 포함하는 금속 화합물로부터 제공된다. 상기 금속 M은 Ti, V, Cr, Co, Ni, Mg, Zr, Fe, Gd 및 Ga로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되며, 금속 M을 포함하는 금속 화합물은 상기 금속 M의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 염화물, 산화물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택된다.

상기 b) 단계의 피복층 원료는 i) 리튬 화합물, ii) 망간 화합물, 및 iii) 지르코늄 화합물을 포함하는 혼합물을 물 또는 유기용매를 사용하여 용해시킨 뒤 교반하여 제조된다. 물 또는 알코올 등의 유기용매를 사용하면 균일한 리튬 망간 혼합물을 용이하게 제조할 수 있다.

상기 i) 리튬 화합물은 LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiCH_3COO , LiCHO_2 , $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 및 LiNO_3 로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되고, 상기 ii) 망간 화합물은 망간의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 염화물, 및 산화물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되며, 상기 iii) 지르코늄 화합물 역시 지르코늄의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 염화물, 및 산화물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택된다.

피복층은 상기 화학식 2에 나타난 바와 같이 금속 Me를 선택적으로 포함할 수 있는데 금속 Me는 iv) 금속 Me를 포함하는 금속 화합물로부터 제조된다. 상기 금속 Me는 Ni, Co, V, Ti, Zr, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되고, 금속 Me를 포함하는 금속 화합물은 상기 금속 Me의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 염화물, 및 산화물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택된다.

상기 b) 리튬 금속 복합 산화물은 a) 리튬 망간 스피넬 산화물에 대하여 0.1 내지 50 몰%의 조성을 가진다.

상기 c) 단계는 상기 b) 단계에서 제조된 피복층 원료를 상기 a) 단계의 리튬 망간 스피넬 복합 산화물 성분의 중심입자에 피복하는 단계로, 두 가지 방법으로 실시될 수 있다. 하나의 방법은 b) 단계의 리튬 금속 복합 산화물 성분의 피복층 원료의 화합물의 수용액 또는 유기용액의 현탁액(sol)에 중심입자인 상기 a) 단계의 리튬 망간 스피넬 복합 산화물 분말을 첨가하여 슬러리를 만들고 교반기를 이용하여 이 슬러리를 충분히 혼합한 후 열을 가하여 용매를 증발시킨다. 이 용매가 증발하면서 중심입자의 표면에 피복층이 형성된다.

다른 하나의 방법은 보다 간단한 피복시키는 방법으로서, a) 단계의 중심입자를 공기 중에 유동화시킨 후 상기 b) 단계의 피복층의 원료를 중심입자인 리튬 망간 스피넬 복합 산화물에 분무하고 용매를 건조함으로써 실시된다.

d) 단계에서는 피복된 리튬 망간 스피넬 복합 산화물 분말을 300 내지 900 °C의 온도에서 공기, 또는 산소의 함량이 10 중량% 이상인 혼합가스 분위기에서 열처리한다. 이때 상기 가스유량은 0.05 내지 3.0 L/gH (무게당 시간당 부피)이며 열처리 시간은 1 내지 30 시간이 적당하다.

열처리 시간과 온도는 목적에 맞게 위에서 언급한 범위 내에서 조절이 가능하며 피복층의 일부는 열처리 온도에 따라서 열처리 과정에서 중심입자 표면에 도핑될 수도 있다.

그리고 비가역 용량을 조절하기 위하여 위에서 언급된 양극 활물질을 본 발명에 따른 양극 활물질 이외의 다른 양극 활물질과 혼합하여 사용할 수 있으며, 또한 본 발명은 상기의 양극 활물질을 포함하는 리튬 2차 전지를 제공한다.

이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1

(중심입자의 제조)

스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물 분말을 합성하기 위하여 리튬과 망간의 몰 비 $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ 가 0.538이 되도록 Li_2CO_3 와 MnO_2 를 혼합하였다. 상기의 원료를 균일하게 혼합한 후 480 °C에서 10 시간 동안 공기 분위기에서 열처리하고, 반응을 촉진시키기 위하여 냉각시켜 재혼합을 충분히 한 후, 750 °C에서 20 시간 동안 공기 분위기에서 반응시켜 스피넬 분말을 합성하였다. 열처리 과정에서 공기의 유량은 0.1 L/gH 로 하였다. 상기 과정을 통하여 얻어진 리튬 망간 스피넬 화합물은 조성이 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 이었다.

(피복층 원료의 제조)

피복층의 원료로 리튬을 제공하기 위해서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를, 망간을 제공하기 위해 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를, Zr을 제공하기 위해 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하고 이들 원료를 무수 알코올에 용해시킨 후 30 분 간 교반하여 균일한 리튬-금속 화합물의 혼합 용액을 제조하였다.

리튬과 금속의 조성은 $[\text{Li}]:[\text{Mn}]:[\text{Zr}]$ 이 몰 비로 1.05:1.90:0.05의 몰비가 되도록 하고 피복층의 양은 열처리 후 산화물로 되었다고 가정하고 중심입자에 대해 10 몰%가 되게 하였다.

(피복)

상기 단계에서 준비된 리튬-금속 화합물의 혼합 용액에 리튬 망간 스피넬 산화물을 첨가하여 혼합용액을 제조하고 이 혼합 용액을 30 분간 교반한 후 가열하면서 용매를 제거시켜 피복시켰다.

(소성)

상기 단계에서 피복된 리튬 망간 스피넬 산화물은 튜브형(tube type) 전기로를 사용하여 700 °C에서 10 시간 동안 열처리하였다. 열처리는 공기 분위기에서, 공기의 유량은 0.1 L/gH 로 하였다.

(테스트 셀의 제작)

상기 단계에서 제조된 피복된 리튬 망간 스피넬 산화물을 활물질로 사용하여 전극을 제조하였다. 이때 도전체는 흑연(graphite)을, 결합제는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride: PVdF)를 사용하였으며, 활물질:도전체:결합제의 비율은 중량비로 85:10:5로 하였다. 먼저 결합제를 n-메틸피롤리돈(n-methyl pyrrolidinone: NMP)에 용해시킨 후 상기 활물질과 도전체를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 얻어진 슬러리를 알루미늄 호일에 테이프 캐스팅(tape casting) 방법을 사용하여 코팅한 후 130 °C의 진공 건조기에서 2 시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다. 음극으로는 리튬 금속을 사용하였다. 양극과 음극을

적당한 크기로 자른 후 단추 형태의 셀(coin cell)을 제작하였다.

이때 사용한 전해질은 LiPF_6 1몰 용액이며, 전해액은 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate:EC)와 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate:EMC)가 1:2의 물비로 혼합된 용액을 사용하였다.

(물성 측정)

상기 단계에서 얻어진 셀은 $[\text{Li}_2\text{MnO}_4/\text{LiPF}_6 (1 \text{ M}) \text{ in EC}+2\text{EMC/Li}]$ 로 표시되는데, 이 셀의 충·방전특성과 수명 특성을 평가하였다. 이때 충·방전 전압의 범위는 용량을 평가할 경우에는 3.0 내지 4.5 V로 하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

수명 특성의 평가는 3.4 내지 4.3 V 범위에서 행하여 상온에서의 사이클에 따른 비가역 용량의 변화를 도 2에, 고온에서의 수명 특성은 사이클에 따른 비가역 용량의 변화를 도 3에 그 결과를 나타내었다. 또한 표 1에는 Zr의 함량과 표면층의 함량에 따른 비가역 용량의 변화를 나타내었다.

실시예 2

실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 소성 단계의 조건을 450 °C, 5 시간으로 하였다.

실시예 3

실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 피복층 원료의 제조 단계에서 피복층 원료의 조성을 $[\text{Li}]:[\text{Mn}+\text{Zr}]$ 이 몰 비로 1:1가 되도록 하여 실시하였다. 이때 Mn에 대한 Zr의 몰비는 $[\text{Mn}]:[\text{Zn}]=1.95:0.05$ 이었다.

실시예 4

실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 피복층 원료의 제조 단계에서 피복층 원료의 양을 중심입자에 대해 20 몰%로 하여 실시하였다.

실시예 5

실시예 1과 동일하게 실시하되, 피복층 원료내의 Zr의 함량을 0.07 몰로 하고, 중심입자에 대한 표면층의 함량은 5 몰%로 되도록 하여 실시하였다.

비교예 1

실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 피복층 원료의 제조 단계, 및 피복 단계를 생략하고 피복되지 않은 리튬 망간 스피넬 산화물을 사용하여 실시하였다.

비교예 2

스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물 분말을 합성하기 위하여 리튬과 망간의 몰 비 $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ 가 0.5380이 되도록 LiCH_3COO 와 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 를 혼합하고 Zr은 5 몰%가 되도록 하였다. 상기의 원료를 균일하게 혼합한 후 480 °C에서 10 시간 동안 공기 분위기에서 열처리 한 후 반응을 촉진시키기 위해서 냉각시켜 재혼합을 충분히 한 후 700 °C에서 20 시간 동안 공기 분위기에서 반응시켜 스피넬 분말을 합성하였다. 열처리 과정에서 공기의 유량은 0.1 l/gH로 하였다. 상기 과정을 통해 얻어진 리튬 망간 스피넬 화합물은 조성 이 $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.90}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$ 이었다.

이후의 과정은 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 양극 및 셀을 제조하고, 실시예 1과 동일한 조건에서 특성을 평가하였다.

하기 표 1은 실시예 1에서 얻어진 중심입자에 대하여 표면층의 함량과 표면층 내에 존재하는 Zr의 함량에 따른 비가역 용량의 변화를 나타낸 것이다. 이러한 비가역 용량은 카본이 부극으로 사용되는 실제 전지에서 고체전해질막을 형성하는데 소모되어 가역성 리튬이 고체전해질 막을 형성하는데 소모되는 것을 막아준다.

[표 1]

실시횟수	표면층 및 표면층에서의 Zr함량		초기 용량(mAh/g)		비가역 용량(mAh/g)
	표면층 양(몰%)	표면층의 Zr 함량(몰%)	충전용량	방전용량	
1	5	1	130	125	5
2	10	1	132	124	8
3	20	1	134	123	11
4	40	1	134	123	11
5	5	3	136	120	16
6	10	3	139	120	19
7	20	3	140	121	19
8	40	3	141	120	21
9	5	5	146	118	28
10	10	5	148	117	31
11	20	5	148	119	29
12	40	5	148	118	30

13	5	7	150	118	32
14	10	7	152	117	35
15	20	7	154	117	37
16	40	7	155	119	36

하기 도 1은 실시예 1에서 제조된 양극 활물질을 사용하여 제조된 테스트셀의 충·방전 곡선을 나타낸 것으로, 충전 용량은 150 mAh/g이고 방전 용량은 118 mAh/g임을 나타내고 있으며 따라서 비가역 용량은 약 32 mAh/g임을 알 수 있었다.

또한 도 2 및 도 3은 각각 실시예 1 내지 3과 비교예 1, 2의 상온(25 ℃) 및 고온(55 ℃)에서의 수명 특성을 나타내는데, 비교예 1, 2의 경우 사이클수가 증가함에 따라 실시예 1 내지 3과 비교하여 비용량의 감소 폭이 현저히 큰 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

본 발명은 리튬 망간 스피넬 산화물의 표면에 리튬 금속 복합 산화물을 피복시킴으로써, 비가역성 리튬을 형성시켜가역성 리튬의 소모를 감소시켜 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질 및 그 제조방법을 제공하는 효과를 갖는다.

(57) 청구의 범위

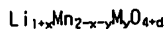
청구항 1

리튬 2 차 전지의 양극 활물질에 있어서,

- 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간 스피넬 산화물; 및
- 상기 a)의 리튬 망간 스피넬 산화물에 피복된 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 금속 복합 산화물

을 포함하는 양극 활물질;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

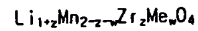
M은 Ti, Cr, Co, Zr, V, Ni, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되고,

x는 0 내지 0.12의 실수(實數)이고,

y는 0 내지 0.5의 실수이고,

d는 0 내지 0.05의 실수이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Me는 Ni, Co, V, Ti, Zr, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되고,

z는 0 보다 크고 0.1 이하인 실수이며,

w는 0 내지 0.7의 실수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

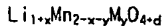
상기 b)의 리튬 금속 복합 산화물이 상기 a)의 리튬 망간 스피넬 산화물의 0.1 내지 50 몰%인 양극 활물질.

청구항 3

리튬 2 차 전지의 양극 활물질의 제조 방법에 있어서,

- 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간 스피넬 산화물인 중심입자를 제조하는 단계;
- 하기 화학식 2로 표시되는 피복층 원료의 혼합물을 제조하는 단계;
- 상기 b)단계의 피복층 원료의 혼합물을 상기 a)단계의 중심입자에 피복하는 단계; 및
- 상기 c)단계의 피복된 중심입자를 소성하는 단계를 포함하는 방법;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

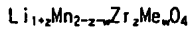
M은 Ti, Cr, Co, Zr, V, Ni, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되고,

x는 0 내지 0.12의 실수(實數)이고,

y는 0 내지 0.5의 실수이고,

d는 0 내지 0.05의 실수이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Me는 Ni, Co, V, Ti, Zr, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되고,

z는 0 보다 크고 0.1 이하인 실수이며,

w는 0 내지 0.7의 실수이다.

청구항 4

제 3 항에 있어서

상기 a) 단계의 중심입자는

i) 리튬 화합물; 및

ii) 망간 화합물

을 포함하는 혼합물을 공기, 또는 산소 2 중량% 이상을 포함하는 혼합 가스 분위기 하에서 1 내지 50 시간 동안 300 내지 900 °C의 온도로 열처리하여 제조되는 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 a) 단계의 중심입자는

상기 제 4 항 기재의 혼합물에

iii) Ti, Cr, Co, Zr, V, Ni, Gd, 및 Ga로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속 M을 포함하는 금속 화합물

을 더욱 포함하는 혼합물을 공기, 또는 산소 2 중량% 이상을 포함하는 혼합 가스 분위기 하에서 1 내지 50 시간 동안 300 내지 900 °C의 온도로 열처리하여 제조되는 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 i) 리튬 화합물이 LiOH, LiOH · H₂O, LiCH₃COO, LiCHO₂, LiCHO₂ · H₂O, 및 LiNO₃로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 ii) 망간 화합물이 망간의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 염화물, 및 산화물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 iii) Ti, V, Cr, Co, Ni, Mg, Zr, Fe, Gd 및 Ga로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속 M을 포함하는 금속 화합물이 상기 금속 M의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 염화물, 및 산화물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 방법.

청구항 9

제 3 항에 있어서,

상기 b) 단계의 피복층의 원료가

i) 리튬 화합물;

ii) 망간 화합물; 및

iii) 지르코늄 화합물

을 포함하는 혼합물을 물 또는 유기 용매에서 용해시킨 후 교반하여 제조되는 방법.

청구항 10

제 3 항에 있어서

상기 b) 단계의 피복층의 원료가

상기 제 9 항 기재의 혼합물에

iv) Ni, Co, V, Ti, Zr, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속 Me를 포함하는 금속 화합물

을 더욱 포함하는 혼합물을 물 또는 유기 용매에서 용해시킨 후 교반하여 제조되는 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 i) 리튬 화합물이 LiOH, LiOH·H₂O, LiCH₃COO, LiCHO₂, LiCHO₂·H₂O, 및 LiNO₃로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 ii) 망간 화합물이 망간의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 염화물, 및 산화물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 iii) 지르코늄 화합물이 지르코늄의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 염화물, 및 산화물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 iv) Ni, Co, V, Ti, Zr, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, 및 Gd로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속 Me를 포함하는 금속 화합물이 상기 금속 Me의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 염화물, 및 산화물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 방법.

청구항 15

제 3 항에 있어서,

상기 b) 단계의 피복층이 상기 a) 단계의 중심입자의 0.1 내지 50 몰%인 방법.

청구항 16

제 3 항에 있어서,

상기 c) 단계의 피복이 상기 a) 단계의 중심입자, 및 상기 b) 단계의 피복층의 원료를 포함하는 슬러리를 제조한 후 상기 혼합물의 슬러리를 교반하면서 가열하고 건조시켜 실시되는 방법.

청구항 17

제 3 항에 있어서,

상기 c) 단계의 피복이 상기 a) 단계의 중심입자를 공기 중에 유동화시킨 후 상기 b) 단계의 피복층의 원료를 중심입자에 분무하고 건조시켜 실시되는 방법.

청구항 18

제 3 항에 있어서,

상기 d) 단계의 소성이 0.05 내지 3.0 g/gH 유량의 공기, 또는 산소 함량 10 중량% 이상인 혼합 가스의 분위기 하에서 1 내지 30 시간 동안 300 내지 900 °C의 온도에서 열처리되어 실시되는 방법.

청구항 19

상기 제 1 항 기재의 양극 활물질을 포함하는 리튬 2 차 전지용 양극 활물질 혼합물.

청구항 20

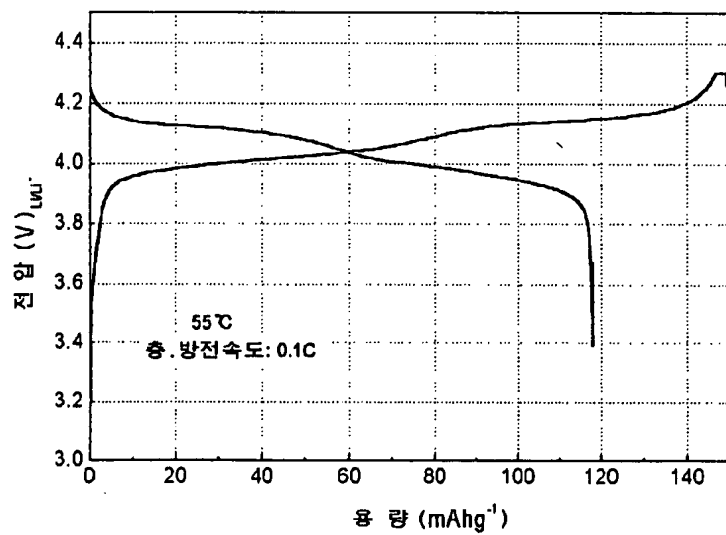
상기 제 1 항 기재의 양극 활물질을 포함하는 리튬 2 차 전지.

청구항 21

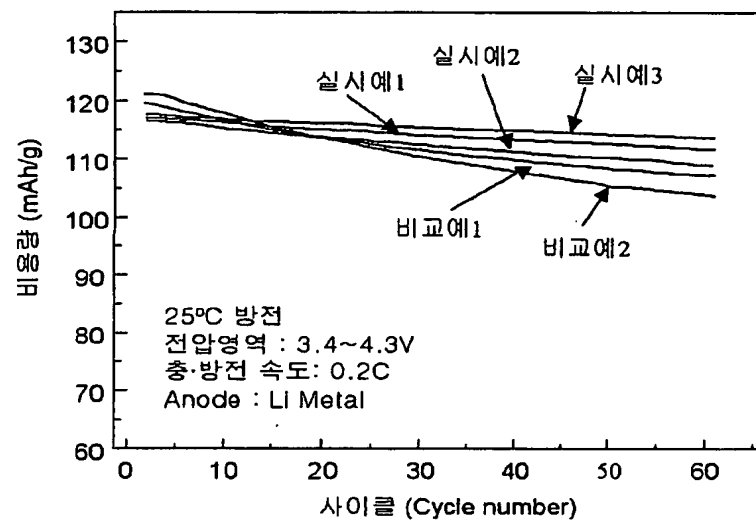
상기 제 19 항 기재의 양극 활물질 혼합물을 포함하는 리튬 2 차 전지.

도면

도면1



도면2



도면3

